

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-302790
(P2002-302790A)

(43)公開日 平成14年10月18日 (2002. 10. 18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 2 5 D 5/12		C 2 5 D 5/12	4 K 0 2 4
7/00		7/00	G 5 E 3 4 3
H 0 1 L 21/60	3 1 1	H 0 1 L 21/60	3 1 1 W 5 F 0 4 4
23/50		23/50	D 5 F 0 6 7
H 0 5 K 3/24		H 0 5 K 3/24	A
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 10 頁)			

(21)出願番号 特願2001-108025(P2001-108025)

(22)出願日 平成13年4月6日(2001. 4. 6)

(71)出願人 000197975

石原薬品株式会社
兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号

(71)出願人 593002540

株式会社大和化成研究所
兵庫県明石市二見町南二見21-8

(72)発明者 辻 清貴

兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号 石
原薬品株式会社内

(74)代理人 100092439

弁理士 豊永 博隆

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 スズ-銅合金メッキ方法

(57)【要約】

【課題】 鉛フリーであるスズ-銅合金メッキ皮膜でのスズホイスカーの発生を有効に防止する。

【解決手段】 スズ-銅合金メッキ浴を用いて素地金属上にスズ-銅合金の電着皮膜を形成するスズ-銅合金メッキ方法において、予め素地表面上にニッケルメッキを施した後、このニッケルの下地メッキ皮膜の上にスズ-銅合金メッキを施すスズ-銅合金メッキ方法である。素地表面に予めニッケルメッキ皮膜を電気メッキ又は無電解メッキで形成し、且つ、その後にスズ-銅合金メッキを施すため、鉛を含まないハンダメッキであり、クラックが生じ難いなどの長所があるスズ-銅合金メッキ皮膜にホイスカーが発生するのを確実に防止できる。しかも、本発明では、ニッケルの下地メッキの膜厚に影響されず、この課題を達成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スズ-銅合金メッキ浴を用いて素地表面上にスズ-銅合金の電着皮膜を形成するスズ-銅合金メッキ方法において、

予め素地表面上にニッケルメッキを施した後、このニッケルの下地メッキ皮膜の上にスズ-銅合金メッキを施すことを特徴とするスズ-銅合金メッキ方法。

【請求項2】 ニッケルの下地メッキ皮膜の膜厚が $0.05\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載のスズ-銅合金メッキ方法。

【請求項3】 ニッケルの下地メッキ皮膜が、コバルト、鉄、又はリンなどを微量含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のスズ-銅合金メッキ方法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項に記載のスズ-銅合金メッキ方法を用いて、素地金属表面上にスズ-銅合金メッキ皮膜を形成した半導体デバイス、プリント基板、フレキシブルプリント基板、フィルムキャリアー、コネクタ、スイッチ、抵抗、可変抵抗、コンデンサ、フィルタ、インダクタ、サーミスタ、水晶振動子、リード線などの電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はスズ-銅合金メッキ方法に関して、鉛フリーであるスズ-銅合金メッキ皮膜でのホイスカーの発生を有効に防止できるものを提供する。

【0002】

【従来の技術】近年、鉛は人体や環境への悪影響が懸念されるようになり、鉛を含まないハンダメッキの開発が要望されている。鉛フリーのハンダとしては、スズ-銅合金、スズ-銀合金、スズ-ビスマス合金などがあるが、なかでも、スズ-銅合金はクラックが生じ難く、接合強度に優れるうえ、スズ-銀合金などに比べてコストが低いという様々な長所があるが、その反面、銅合金などの金属素地にメッキするとスズホイスカーが発生し易いという問題がある。

【0003】一般に、スズメッキ皮膜にはスズホイスカーが発生することが知られており、プリント基板、或はフィルムキャリアーのインナーリード部等の微細パターンにホイスカーが発生すると短絡の原因になる。スズメッキ皮膜におけるホイスカーの抑制方法としては、メッキ後にアニール処理を施したり、鉛や錫-鉛合金などの下地メッキを施したり、或は、スズメッキに鉛などの金属を少量含有させるなどの方法がある。

【0004】例えば、特開平5-33187号公報には、銅又は銅合金の微細パターン上にスズメッキを施すのに際して、最初に厚さ $0.15\mu\text{m}$ 以上のスズメッキを施し、次いで加熱処理して当該純スズ層を銅素地との銅-スズ拡散層とした後、その上にスズメッキを施す方法が開示されている。当該従来技術では、スズホイスカ

ーの駆動源の一つである銅-スズ拡散層を積極的に形成することで、その上に再スズメッキ層を形成しても、それ以上の銅-スズ拡散が進まず、或は進み難いために、スズホイスカーが発生し難くなることが主張されている(同公報の段落9参照)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記従来技術はスズメッキ皮膜におけるホイスカーの防止方法であるが、本発明は、同様にスズホイスカーが発生し易いスズ-銅合金メッキ皮膜において、ホイスカーを有効に防止することを技術的課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本出願人は、先に、特願平11-358198号(以下、先行技術という)で、可溶性第一スズ塩と、可溶性銅塩に加えて、鉄、コバルト、ニッケル、ビスマスなどの第三成分金属の可溶性塩を含有し、当該含有重量比率が、例えば、可溶性銅塩/可溶性第一スズ塩 $=0.001\sim0.25$ で、且つ、第三成分の可溶性金属塩/可溶性第一スズ塩 $=0.0001\sim0.1$ であることにより、ホイスカーを有効に防止できるスズ-銅合金系メッキ浴を提案した。

【0007】上記先行技術は、いわばスズ-銅合金メッキに第三成分金属を少量含有させて3元合金を形成させることで、ホイスカーが発生し易いスズ-銅合金メッキ皮膜の問題を克服しようとするものである。本発明者らは、上記先行技術の3元合金方式ではなく、当該先行技術の第三成分金属の一つに列挙されているニッケルに着目し、スズ-銅合金メッキ皮膜においては、銅合金などの素地表面に予めニッケルの下地メッキを施すと、スズホイスカーを効率良く防止できることを見出し、本発明を完成した。

【0008】即ち、本発明1は、スズ-銅合金メッキ浴を用いて素地表面上にスズ-銅合金の電着皮膜を形成するスズ-銅合金メッキ方法において、予め素地表面上にニッケルメッキを施した後、このニッケルの下地メッキ皮膜の上にスズ-銅合金メッキを施すことを特徴とするスズ-銅合金メッキ方法である。

【0009】本発明2は、上記本発明1において、ニッケルの下地メッキ皮膜の膜厚が $0.05\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とするスズ-銅合金メッキ方法である。

【0010】本発明3は、上記本発明1又は2において、ニッケルの下地メッキ皮膜が、コバルト、鉄、又はリンなどを微量含有することを特徴とするスズ-銅合金メッキ方法である。

【0011】本発明4は、上記本発明1～3のいずれかのスズ-銅合金メッキ方法を用いて、素地金属表面上にスズ-銅合金メッキ皮膜を形成した半導体デバイス、プリント基板、フレキシブルプリント基板、フィルムキャリアー、コネクタ、スイッチ、抵抗、可変抵抗、コンデンサ、フィルタ、インダクタ、サーミスタ、水晶振動

子、リード線などの電子部品である。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、第一に、予め素地表面上にニッケルメッキを施し、この下地ニッケル皮膜の上にスズ-銅合金メッキ浴を用いてスズ-銅合金メッキ皮膜を被覆するスズ-銅合金メッキ方法であり、第二に、この方法でスズ-銅合金メッキ皮膜を形成した各種電子部品である。

【0013】上記スズ-銅合金メッキ浴は公知のメッキ浴であって、その組成は特に限定されず、可溶性第一スズ塩、可溶性銅塩、並びに酸又はその塩を浴ベースとして、これに界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。上記可溶性第一スズ塩又は可溶性銅塩は、基本的に、相当する金属イオンを水中で生成する任意の有機又は無機の金属塩をいい、各々単用又は併用できる。上記可溶性第一スズ塩としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、2-プロパノールスルホン酸、p-フェノールスルホン酸などの有機スルホン酸の第一スズ塩を初め、ホウフッ化第一スズ、スルホコハク酸第一スズ、硫酸第一スズ、酸化第一スズ、塩化第一スズなどが挙げられる。可溶性銅塩としては、上記有機スルホン酸の銅塩、硫酸銅、塩化銅、酸化銅、炭酸銅、酢酸銅、ピロリン酸銅、シュウ酸銅などが挙げられる。

【0014】前述したように、浴ベースとなる酸は有機酸又は無機酸を単用或は併用でき、有機酸としては、有機スルホン酸、脂肪族カルボン酸、オキシカルボン酸、アミノカルボン酸などが挙げられ、無機酸としては、硫酸、塩酸、ホウ酸、ホウフッ化水素酸、ケイフッ酸、スルファミン酸などが挙げられる。上記有機酸のうち、有機スルホン酸は排水処理が容易であり、金属塩の溶解性が高く、高速メッキが可能で、電導度も高いなどの点で優れている。また、上記脂肪族カルボン酸、オキシカルボン酸、アミノカルボン酸などは、pH1〜10程度の領域で金属塩の加水分解を防止する点で有効である。上記有機スルホン酸としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、1-プロパンスルホン酸、2-プロパンスルホン酸、1-ブタンスルホン酸、2-ブタンスルホン酸、ペンタンスルホン酸、ヘキサンスルホン酸、デカンスルホン酸、ドデカンスルホン酸などのアルカンスルホン酸、2-ヒドロキシエタン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸(2-プロパノールスルホン酸)、2-ヒドロキシブタン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシペンタン-1-スルホン酸などの外、1-ヒドロキシプロパン-2-スルホン酸、3-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸、4-ヒドロキシブタン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシヘキサン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシデカン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシドデカン-1-スルホン酸などのアルカノールスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸、2-ナフタレンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンス

ルホン酸、p-フェノールスルホン酸、クレゾールスルホン酸、スルホサリチル酸、ニトロベンゼンスルホン酸、スルホ安息香酸、ジフェニルアミン-4-スルホン酸などの芳香族スルホン酸が挙げられる。前記脂肪族カルボン酸としては、一般に、炭素数1〜6のカルボン酸が使用でき、具体的には、酢酸、プロピオン酸、酪酸、スルホコハク酸、トリフルオロ酢酸などが挙げられる。上記オキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、グルコン酸、酒石酸、リンゴ酸などが挙げられる。上記アミノカルボン酸としては、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、ニトリロ三酢酸(NTA)、イミノジ酢酸(IDA)、イミノジプロピオン酸(IDP)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸(HEDTA)、トリエチレンテトラミン六酢酸(TTHA)、グリシン、アラニン、N-メチルグリシン、リジン、グルタミン酸、アスパラギン酸などが挙げられる。

【0015】本発明のスズ-銅合金メッキ浴には、目的に応じて公知の界面活性剤、錯化剤、安定剤、光沢剤、半光沢剤、pH調整剤、緩衝剤などの各種添加剤を適宜混合することができる。上記界面活性剤としては、 $C_1 \sim C_{20}$ アルカノール、フェノール、ナフトール、ビスフェノール類、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキルフェノール、アリールアルキルフェノール、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキルナフトール、 $C_1 \sim C_{25}$ アルコキシ化リン酸(塩)、ソルビタンエステル、スチレン化フェノール、ポリアルキレングリコール、 $C_1 \sim C_{22}$ 脂肪族アミン、 $C_1 \sim C_{22}$ 脂肪族アミドなどにエチレンオキシド(EO)及び／又はプロピレンオキシド(PO)を2〜300モル付加縮合したノニオン系界面活性剤を初め、カチオン系、アニオン系、或は両性の各種界面活性剤が挙げられる。上記安定剤としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、フマル酸、アクロレイン、クロトンアルデヒドなどなどの不飽和カルボニル化合物、システイン、グルタルアルデヒド、アセチルアセトンなどの飽和カルボニル化合物、アリールアルコール、プロパルギルアルコールなどの不飽和アルコール類、芳香族アミノ化合物などが挙げられる。

【0016】上記光沢剤としては、m-クロロベンズアルデヒド、p-ニトロベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、1-ナフトアルデヒド、ベンジリデンアルデヒド、サリチルアルデヒド、パラアルデヒドなどの各種アルデヒド、バニリン、トリアジン、イミダゾール、インドール、キノリン、2-ビニルピリジン、アニリンなどが挙げられる。上記半光沢剤としては、チオ尿素類、N-(3-ヒドロキシブチリデン)-p-スルファニル酸、N-ブチリデンスルファニル酸、N-シナモイリデンスルファニル酸、2,4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾリル(1'))エチル-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2'-エチル-4-メチルイミダゾリル(1'))エチル-1,3,5-トリ

アジン、2,4-ジアミノ-6-(2'-ウンデシルイミダゾリル(1'))エチル-1,3,5-トリアジン、サリチル酸フェニル、或は、ベンゾチアゾール、2-メチルベンゾチアゾール、2-(メチルメルカプト)ベンゾチアゾール、2-アミノベンゾチアゾール、2-アミノ-6-メトキシベンゾチアゾール、2-メチル-5-クロロベンゾチアゾール、2-ヒドロキシベンゾチアゾール、2-アミノ-6-メチルベンゾチアゾール、2-クロロベンゾチアゾール、2,5-ジメチルベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、6-ニトロ-2-メルカプトベンゾチアゾール、5-ヒドロキシ-2-メチルベンゾチアゾール、2-ベンゾチアゾールチオ酢酸等のベンゾチアゾール類などが挙げられる。

【0017】上記錯化剤としては、主に銅塩の浴中への溶解を安定化する見地から、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、ニトリロ三酢酸(NTA)、チオ尿素又はその誘導体などを添加できる。上記酸化防止剤としては、アスコルビン酸又はその塩、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン、フロログルシン、クレゾールスルホン酸又はその塩、フェノールスルホン酸又はその塩、ナフトールスルホン酸又はその塩などが挙げられる。上記pH調整剤としては、塩酸、硫酸等の各種の酸、水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム等の各種の塩基などが挙げられる。上記緩衝剤としては、ホウ酸類、リン酸類、塩化アンモニウムなどが挙げられる。

【0018】本発明のスズ-銅合金メッキ浴に上記各種添加剤を含有する場合、その含有濃度は、バレルメッキ、ラックメッキ、高速連続メッキ、ラックレスメッキなどに対応して任意に調整・選択できる。

【0019】一方、前述の下地ニッケルメッキに用いるニッケルメッキ浴も公知の電気メッキ浴、或は無電解メッキ浴が使用でき、その組成は特に限定されない。即ち、上記電気ニッケルメッキ浴では、通常、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、ホウ酸をベースとするワット浴が使用でき、また、スルファミン酸ニッケル、臭化ニッケル、ホウ酸をベースとするスルファミン酸浴を使用しても差し支えない。当該ニッケルメッキ浴には、市販の添加剤を含有することができる。さらには、一次光沢剤と二次光沢剤を組み合わせることで浴に添加することもできる。これら2種類の光沢剤は、併用することで被メッキ物に光沢を付与することができ、一次光沢剤としては、ベンゼンスルホン酸、1,3,6-ナフタレンスルホン酸ナトリウム、p-トルエンスルホン酸アミド、サッカリン、チオフェン-2-スルホン酸、アリルスルホン酸、プロパギルアルコールなどが挙げられ、二次光沢剤としては、ホルムアルデヒド、アリルスルホン酸、2-ブチン-1,4-ジオール、エチルシアンヒドリン、キノリンメチオグライドなどが挙げられる。但し、これらの添加剤の含有は必須ではない。一方、上記無電解メッキ浴にお

いても市販のニッケルメッキ液が使用できる。さらに、無電解ニッケル浴は、硫酸ニッケルなどの可溶性ニッケル塩、次亜リン酸ナトリウムなどの還元剤、乳酸、プロピオン酸、酢酸ナトリウム、コハク酸ナトリウム、リンゴ酸、クエン酸ナトリウムなどの錯化剤から構成される公知の浴を使用することができる。ちなみに、メッキの際に使用するニッケル塩などに高純度品ではなく、通常純度の市販品を選択すると、下地となるニッケル皮膜には、ニッケル以外の元素が微量混入してくる可能性が高く、例えば、電気メッキでは、周期表の第一遷移系列においてニッケルと隣接するコバルト、鉄などがニッケル皮膜に含有されることが多い。また、無電解メッキに際して、メッキ浴に次亜リン酸塩などの還元剤、或はその他の添加剤を含有させると、リンなどがニッケル皮膜に混入することが多い。ニッケル皮膜における上記コバルト、鉄、リンなどの組成比は、例えば、0.01重量%～数重量%程度である。このように、コバルト、鉄、リンなどの元素がニッケル皮膜に微量混入すると(即ち、本発明3では)、ニッケル皮膜の結晶粒が微細化するため、スズ-銅合金メッキ皮膜のスズホイスカーを有効に防止する点でより好ましいメッキ皮膜が得られる。従って、ニッケルメッキで使用する化合物の選択に伴ってニッケル以外の元素が微量含有されるメッキ皮膜も本発明のニッケルメッキ皮膜に包含され、微量含有のメッキ皮膜は非含有のニッケル皮膜に比べて、かえってホイスカー防止の点で優位性が増すのである。

【0020】本発明において、銅、銅合金などの素地表面上に最初に下地となるニッケルメッキ皮膜を形成する方法は電気メッキ、無電解メッキを問わない。従って、浴組成は電気メッキ又は無電解メッキに際して適宜調整すれば良い。一方のスズ-銅合金メッキ皮膜は基本的に電気メッキで形成される。上記スズ-銅合金メッキ浴を用いて電気メッキを行う場合、浴温は0℃以上、好ましくは10～50℃程度である。陰極電流密度は0.01～150A/dm²、好ましくは0.1～30A/dm²程度である。浴のpHも酸性からほぼ中性までの広い領域に適用できる。また、ニッケルメッキ浴で電気メッキを行う場合の条件も同様であるが、浴温は30～70℃が好ましく、電流密度は0.5～20A/dm²が好ましい。

【0021】一方、ニッケルの下地メッキ皮膜の膜厚は基本的に限定されないが、0.05μm以上が好ましく、より好ましくは0.5μm以上である。0.05μmより薄いとポーラスになるため、スズホイスカーの抑止効果が低下する。逆に、厚くてもホイスカーの防止に全く支障はないが、コストと作業性を低下させるだけである。また、上記ニッケルメッキ皮膜の上に被覆されるスズ-銅合金の厚みも特に限定されない。本発明のスズ-銅合金メッキ方法を適用できる素地は、上述のように、銅、リン青銅、黄銅などの銅合金が代表的であるが、半

導体リードフレーム用の各種銅合金、鉄、鋼、42合金、コバルトなどの金属や合金、或は、セラミックス材、プラスチック材などに適用することもできる。

【0022】本発明4は、上記本発明1～3の下地ニッケルメッキ方式により、スズ-銅合金メッキ皮膜を素地上に形成した電子部品であり、その具体例としては、半導体デバイス、プリント基板、フレキシブルプリント基板、フィルムキャリアー、抵抗、可変抵抗、コンデンサ、フィルタ、インダクタ、サーミスタ、水晶振動子などのチップ部品、コネクタ、スイッチなどの機構部品、或はフープ材、線材(例えば、リード線)などが挙げられる。また、ウエハーのバンパ電極などのように、電子部品の一部に本発明の方法を適用しても良いことはいうまでもない。

【0023】

【発明の効果】鉛を含まないハンダメッキとしてスズ-銅合金メッキはクラックが生じ難く、接合強度に優れ、コストが低いという長所がある反面、ホイスカーが発生し易いという問題がある。しかしながら、本発明では、銅又は銅合金などの素地表面上に予めニッケルメッキを施し、このニッケルの下地メッキ皮膜上にスズ-銅合金メッキ皮膜を形成するため、ホイスカーの発生を有効に防止でき、もって鉛フリーのハンダとしての実用性をいっそう改良することができる。尚、ホイスカー防止のメカニズムについては、下地のニッケル層とスズ-銅合金層との間の拡散層の作用が推定されるが、なお、その詳細は不明である。

【0024】

【実施例】以下、本発明のスズ-銅合金メッキ方法の実施例、並びに当該メッキ方法で得られたスズ-銅合金メッキ皮膜によるホイスカー発生試験例を順次説明する。尚、本発明は下記の実施例、試験例などに拘束されるものではなく、本発明の技術的思想の範囲内で任意の変形をなし得ることは勿論である。

【0025】下記の実施例では、先ず、3種類のニッケルメッキ浴1～3を用意し、そのうちの2種類のメッキ浴を用いて電気メッキを行い、残りのメッキ浴で無電解メッキを行って、素地金属の表面に下地となる各ニッケルメッキ皮膜を形成し、次いで、2種類のスズ-銅合金

(1)ニッケルメッキ浴1

(a)浴の組成

硫酸ニッケル	240 g/L
塩化ニッケル	45 g/L
ホウ酸	30 g/L
2-ブチン-1,4-ジオール	0.2 g/L
プロパギルアルコール	0.003 g/L
pH	4.0

(b)電気メッキ条件

電流密度	3 A/dm ²
浴温	45℃

メッキ浴を用いて電気メッキを各々行って、上記ニッケルメッキ皮膜の上にスズ-銅合金メッキ皮膜を被覆した。この場合、素地金属の種類はリン青銅、黄銅、銅、軟銅の4種類に変化させた。また、ニッケルメッキの膜厚は0.5 μm、1 μm、2 μmに変化させるとともに、ニッケルメッキを施さない場合(即ち、膜厚0 μm)を比較例とした。スズ-銅合金メッキ皮膜の膜厚は1 μm、5 μm、10 μmに変化させた。従って、下記の実施例では、3種類のニッケルメッキ浴と2種類のスズ-銅合金との組み合わせにより、(A)～(F)の6つのグループに分類した。

【0026】(A)グループ

ニッケルメッキ浴1で電着の下地ニッケル皮膜を形成し、その上にスズ-銅合金メッキ浴1で電着皮膜を形成した例

《実施例1～3及び比較例1》素地金属として、リン青銅(Cu-8質量%Sn-0.1質量%P)、軟銅を材質とする25mm×25mmの2種類の平板を用意し、各平板上に下記のニッケルメッキ浴1で(1)の電気メッキを行って所定の膜厚のニッケル皮膜を形成した後、下記のスズ-銅合金メッキ浴1で(2)の電気メッキを行い、下地のニッケル皮膜上に膜厚1 μm、5 μm、10 μmの各スズ-銅合金メッキ皮膜を被覆した。実施例1～3及び比較例1におけるニッケルメッキ皮膜の膜厚は次の通りである。

ニッケルメッキの膜厚

比較例1	0 μm
実施例1	0.5 μm
実施例2	1 μm
実施例3	2 μm

但し、各実施例、或は各比較例においては、可溶性ニッケル塩として使用した通常純度の硫酸ニッケルに主に起因すると思われるが、組成分析の結果、上記ニッケルメッキ皮膜には0.05重量%程度のコバルトが微量混在していた。即ち、電気メッキによりニッケル皮膜を下地形成した実施例1～12及び比較例1～4では、ニッケルメッキ皮膜にコバルトが上記組成比で混在していた点が全て共通する。

【0027】

エア－攪拌

(2) スズ－銅合金メッキ浴1

(a) 浴の組成

硫酸第一スズ(Sn^{2+} として)	20 g/L
硫酸銅(Cu^{2+} として)	1 g/L
硫酸	100 g/L
ポリオキシエチレン(E010モル)	
－ノニルフェノールエーテル	10 g/L
ヒドロキノン	0.5 g/L

(b) 電気メッキ条件

電流密度	1 A/dm ²
浴温	25℃
陰極揺動	2 m/分
析出皮膜のCu含有比	1%

【0028】(B) グループ

ニッケルメッキ浴1で電着の下地ニッケル皮膜を形成し、その上にスズ－銅合金メッキ浴2で電着皮膜を形成した例

《実施例4～6及び比較例2》素地金属として、黄銅(Cu-35質量%Zn)、銅を材質とする25mm×25mmの2種類の平板を用意した。そして、スズ－銅合金メッキ浴1に替えてスズ－銅合金メッキ浴2を使用した以外は、上記(A)のグループの条件を基本として実施した。即ち、各平板上に下記のニッケルメッキ浴1で(1)の電気メッキを行った後、下記のスズ－銅合金メッキ浴2で(2)の電気メッキを行い、下地のニッケル皮膜上に膜厚1μ

m、5μm、10μmの各スズ－銅合金メッキ皮膜を被覆した。実施例4～6及び比較例2におけるニッケルメッキ皮膜の膜厚は次の通りである。

ニッケルメッキの膜厚

比較例2	0 μm
実施例4	0.5 μm
実施例5	1 μm
実施例6	2 μm

【0029】(1) ニッケルメッキ浴1

浴の組成と電気メッキ条件は上記(A)のグループと同様である。

(2) スズ－銅合金メッキ浴2

(a) 浴の組成

メタンスルホン酸第一スズ(Sn^{2+} として)	40 g/L
メタンスルホン酸銅(Cu^{2+} として)	2 g/L
メタンスルホン酸	120 g/L
トリステレン化フェノール	
－ポリエトキシレート(E015モル)	7 g/L
1－ナフトアルデヒド	0.1 g/L
メタクリル酸	2 g/L
カテコール	1 g/L

(b) 電気メッキ条件

電流密度	15 A/dm ²
浴温	25℃
スターラー攪拌	500 rpm
析出皮膜のCu含有比	1.8%

【0030】(C) グループ

ニッケルメッキ浴2で電着の下地ニッケル皮膜を形成し、その上にスズ－銅合金メッキ浴1で電着皮膜を形成した例

《実施例7～9及び比較例3》素地金属として、前記(A)のグループと同様に、リン青銅、軟銅を材質とする25mm×25mmの2種類の平板を用意した。そして、ニッケルメッキ浴1に替えてニッケルメッキ浴2を使用した以外は、前記(A)のグループの条件を基本として実施

した。即ち、各平板上に下記のニッケルメッキ浴2で(1)の電気メッキを行った後、下記のスズ－銅合金メッキ浴1で(2)の電気メッキを行い、下地のニッケル皮膜上に膜厚1μm、5μm、10μmの各スズ－銅合金メッキ皮膜を被覆した。実施例7～9及び比較例3におけるニッケルメッキ皮膜の膜厚は次の通りである。

ニッケルメッキの膜厚

比較例 3	0 μm
実施例 7	0.5 μm
実施例 8	1 μm
実施例 9	2 μm

【0031】

(1) ニッケルメッキ浴 2

(a) 浴の組成

硫酸ニッケル	240 g/L
塩化ニッケル	45 g/L
ホウ酸	30 g/L
pH	4.0

(b) 電気メッキ条件

電流密度	2 A/dm ²
浴温	40℃
エアージョー	

(2) スズ-銅合金メッキ浴 1

浴の組成と電気メッキ条件は前記(A)のグループと同様である。

【0032】(D) グループ

ニッケルメッキ浴 2 で電着の下地ニッケル皮膜を形成し、その上にスズ-銅合金メッキ浴 2 で電着皮膜を形成した例

《実施例 10～12 及び比較例 4》素地金属として、前記(B)のグループと同様に、黄銅、銅を材質とする 25 mm×25 mm の 2 種類の平板を用意した。そして、スズ-銅合金メッキ浴 1 に替えてスズ-銅合金メッキ浴 2 を使用した以外は、上記(C)のグループの条件を基本として実施した。即ち、各平板上に下記のニッケルメッキ浴 2 で(1)の電気メッキを行った後、下記のスズ-銅合金メッキ浴 2 で(2)の電気メッキを行い、下地のニッケル皮膜上に膜厚 1 μm 、5 μm 、10 μm の各スズ-銅合金メッキ皮膜を被覆した。実施例 10～12 及び比較例 4 におけるニッケルメッキ皮膜の膜厚は次の通りである。

ニッケルメッキの膜厚

比較例 4	0 μm
実施例 10	0.5 μm
実施例 11	1 μm
実施例 12	2 μm

【0033】(1) ニッケルメッキ浴 2

浴の組成と電気メッキ条件は上記(C)のグループと同様である。

(2) スズ-銅合金メッキ浴 2

浴の組成と電気メッキ条件は前記(B)のグループと同様である。

【0034】(E) グループ

ニッケルメッキ浴 3 で無電解の下地ニッケル皮膜を形成

(1) ニッケルメッキ浴 3

(a) 無電解浴の組成

硫酸ニッケル	21 g/L
--------	--------

し、その上にスズ-銅合金メッキ浴 1 で電着皮膜を形成した例

《実施例 13～15 及び比較例 5》素地金属として、前記(A)のグループと同様に、リン青銅、軟銅を材質とする 25 mm×25 mm の 2 種類の平板を用意した。そして、ニッケルメッキ浴 1 で電気メッキを行う代わりにニッケルメッキ浴 3 で無電解メッキを行った以外は、前記(A)のグループの条件を基本として実施した。即ち、各平板上に下記のニッケルメッキ浴 3 で(1)の無電解メッキを行った後、下記のスズ-銅合金メッキ浴 1 で(2)の電気メッキを行い、下地のニッケル皮膜上に膜厚 1 μm 、5 μm 、10 μm の各スズ-銅合金メッキ皮膜を被覆した。実施例 13～15 及び比較例 5 におけるニッケルメッキ皮膜の膜厚は次の通りである。但し、メッキ速度は 10 μm /時間であった。

ニッケルメッキの膜厚

比較例 5	0 μm
実施例 13	0.5 μm
実施例 14	1 μm
実施例 15	2 μm

但し、後述の各実施例、或は各比較例においては、メッキ浴に還元剤として次亜リン酸塩を添加したことに主に起因すると思われるが、組成分析の結果、上記ニッケルメッキ皮膜には 7 重量%程度のリンが混在していた。即ち、無電解メッキによりニッケル皮膜を下地形成した実施例 13～18 及び比較例 5～6 では、ニッケルメッキ皮膜にリンが上記組成比で混在していた点が全て共通する。

【0035】

次亜リン酸ナトリウム	25 g/L
乳酸	27 g/L
プロピオン酸	2.2 g/L
pH	4.5

(b) 無電解メッキ条件

浴温	90℃
被メッキ物揺動	2 m/分

(2) スズ-銅合金メッキ浴1

浴の組成と電気メッキ条件は前記(A)のグループと同様である。

【0036】(F) グループ

ニッケルメッキ浴3で無電解の下地ニッケル皮膜を形成し、その上にスズ-銅合金メッキ浴2で電着皮膜を形成した例

《実施例16～18及び比較例6》素地金属として、前記(B)のグループと同様に、黄銅、銅を材質とする25mm×25mmの2種類の平板を用意した。そして、スズ-銅合金メッキ浴1に替えてスズ-銅合金メッキ浴2を使用した以外は、上記(E)のグループの条件を基本として実施した。即ち、各平板上に下記の新ニッケルメッキ浴3で(1)の無電解メッキを行った後、下記のスズ-銅合金メッキ浴2で(2)の電気メッキを行い、下地のニッケル皮膜上に膜厚1μm、5μm、10μmの各スズ-銅合金メッキ皮膜を被覆した。実施例16～18及び比較例6におけるニッケルメッキ皮膜の膜厚は次の通りである。但し、メッキ速度は10μm/時間であった。

ニッケルメッキの膜厚

比較例6	0 μm
実施例16	0.5 μm
実施例17	1 μm
実施例18	2 μm

【0037】(1) ニッケルメッキ浴3

	リン青銅 Sn-Cu膜厚			軟銅 Sn-Cu膜厚		
	1 μm	5 μm	10 μm	1 μm	5 μm	10 μm
比較例1 (0 μm)	×	×	×	×	×	×
実施例1 (0.5 μm)	○	○	○	○	○	○
実施例2 (1 μm)	○	○	○	○	○	○
実施例3 (2 μm)	○	○	○	○	○	○

また、6カ月に亘り室温放置した試験結果も上表と同じであった。

【0040】下表は上記(B)のグループにおいて、85

	黄銅 Sn-Cu膜厚			銅 Sn-Cu膜厚		
	1 μm	5 μm	10 μm	1 μm	5 μm	10 μm
比較例2 (0 μm)	×	×	×	×	×	×
実施例4 (0.5 μm)	○	○	○	○	○	○
実施例5 (1 μm)	○	○	○	○	○	○
実施例6 (2 μm)	○	○	○	○	○	○

また、6カ月に亘り室温放置した試験結果も上表と同じ

無電解浴の組成と無電解メッキ条件は上記(E)のグループと同様である。

(2) スズ-銅合金メッキ浴2

浴の組成と電気メッキ条件は前記(B)のグループと同様である。

【0038】《ホイスカー発生状況の試験例》そこで、上記実施例1～18及び比較例1～6のメッキ方法を実施した各材質の平板を恒温恒湿機に収容し、機内を85℃、相対湿度85%の高温多湿条件に設定して、1000時間経過後の各平板のホイスカーの発生状況を走査型電子顕微鏡(3000倍)で観察した。また、上記各平板を6カ月に亘り室温放置し、同様にホイスカー発生状況を上記電子顕微鏡で観察した。本試験例では、持続的に成長すると考えられる針状の形状をしたホイスカーだけを長さに関係なく全てカウントし、それ以外の成長性のないコブ状のもの等はカウントしなかった。評価基準は下記の通りである。

○：ホイスカーの発生本数がゼロであった。

×：ホイスカーが1本以上発生した。

【0039】下表は上記(A)のグループにおいて、85℃-85%の恒温恒湿条件下での1000時間後の試験結果である。但し、下表の()内はNiメッキ皮膜の膜厚を示す。

℃-85%の恒温恒湿条件下での1000時間後の試験結果である。但し、下表の()内はNiメッキ皮膜の膜厚を示す。

	黄銅 Sn-Cu膜厚			銅 Sn-Cu膜厚		
	1 μm	5 μm	10 μm	1 μm	5 μm	10 μm
比較例2 (0 μm)	×	×	×	×	×	×
実施例4 (0.5 μm)	○	○	○	○	○	○
実施例5 (1 μm)	○	○	○	○	○	○
実施例6 (2 μm)	○	○	○	○	○	○

であった。

【0041】下表は上記(C)のグループにおいて、85℃-85%の恒温恒湿条件下での1000時間後の試験

結果である。但し、下表の()内はNiメッキ皮膜の膜厚を示す。

	リン青銅			軟銅		
	Sn-Cu膜厚			Sn-Cu膜厚		
	1 μ m	5 μ m	10 μ m	1 μ m	5 μ m	10 μ m
比較例3(0 μ m)	×	×	×	×	×	×
実施例7(0.5 μ m)	○	○	○	○	○	○
実施例8(1 μ m)	○	○	○	○	○	○
実施例9(2 μ m)	○	○	○	○	○	○

また、6カ月に亘り室温放置した試験結果も上表と同じであった。

℃-85%の恒温恒湿条件下での1000時間後の試験結果である。但し、下表の()内はNiメッキ皮膜の膜厚を示す。

【0042】下表は上記(D)のグループにおいて、85

	黄銅			銅		
	Sn-Cu膜厚			Sn-Cu膜厚		
	1 μ m	5 μ m	10 μ m	1 μ m	5 μ m	10 μ m
比較例4(0 μ m)	×	×	×	×	×	×
実施例10(0.5 μ m)	○	○	○	○	○	○
実施例11(1 μ m)	○	○	○	○	○	○
実施例12(2 μ m)	○	○	○	○	○	○

また、6カ月に亘り室温放置した試験結果も上表と同じであった。

℃-85%の恒温恒湿条件下での1000時間後の試験結果である。但し、下表の()内はNiメッキ皮膜の膜厚を示す。

【0043】下表は上記(E)のグループにおいて、85

	リン青銅			軟銅		
	Sn-Cu膜厚			Sn-Cu膜厚		
	1 μ m	5 μ m	10 μ m	1 μ m	5 μ m	10 μ m
比較例5(0 μ m)	×	×	×	×	×	×
実施例13(0.5 μ m)	○	○	○	○	○	○
実施例14(1 μ m)	○	○	○	○	○	○
実施例15(2 μ m)	○	○	○	○	○	○

また、6カ月に亘り室温放置した試験結果も上表と同じであった。

℃-85%の恒温恒湿条件下での1000時間後の試験結果である。但し、下表の()内はNiメッキ皮膜の膜厚を示す。

【0044】下表は上記(F)のグループにおいて、85

	黄銅			銅		
	Sn-Cu膜厚			Sn-Cu膜厚		
	1 μ m	5 μ m	10 μ m	1 μ m	5 μ m	10 μ m
比較例6(0 μ m)	×	×	×	×	×	×
実施例16(0.5 μ m)	○	○	○	○	○	○
実施例17(1 μ m)	○	○	○	○	○	○
実施例18(2 μ m)	○	○	○	○	○	○

また、6カ月に亘り室温放置した試験結果も上表と同じであった。

室温放置下にも拘わらず、スズホイスカーを確実に防止できた。また、ニッケルメッキの膜厚を0.5 μ m～2 μ mに変化させても、全てホイスカーの発生を確実に防止できたことから、下地ニッケル皮膜を薄く形成しても有効であることが明らかになった。このニッケルメッキは、当然ながら電気メッキ、無電解メッキを問わず有効である。さらに、各種の素地金属上にニッケルの下地メッキを形成すれば、その上に形成するスズ-銅合金メッキ皮膜の膜厚に影響されず、スズ-銅合金皮膜からホイスカーが発生するのを確実に防止できることも判明した。

【0045】上記(A)～(F)のグループの試験結果を見ると、ニッケルの下地メッキを施さずにスズ-銅合金メッキを施した比較例1～6では、素地金属の材質、スズ-銅合金メッキ浴の組成、或はスズ-銅合金メッキの膜厚を様々に変化させても、全てスズホイスカーが発生した。これに対して、最初にニッケルの下地メッキをした後にスズ-銅合金メッキを施した実施例1～18では、素地金属の材質、ニッケルメッキ浴の組成が様々に変化した場合でも、高温多湿の条件下、或は6カ月間の長期

フロントページの続き

(72)発明者	小幡 恵吾	F ターム(参考)	4K024 AA03 AA21 AB02 BB09 BB11
	兵庫県明石市二見町南二見21番地の8 株		BB12 CA01 CA02 CA03 CA06
	式会社大和化成研究所内		GA16
(72)発明者	吉本 雅一		5E343 BB14 BB44 BB54 BB55 CC78
	兵庫県明石市二見町南二見21番地の8 株		DD33 DD43 GG20
	式会社大和化成研究所内		5F044 MM23 MM35 QQ04
			5F067 DC16 DC18 DC20